

有機化合物の立体化学(18) : 多糖-色素複合体における誘起コットン効果

著者	西田 洋子, 薩摩林 紘子
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	20
ページ	53-58
発行年	1991-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000379



有機化合物の立体化学 XVIII¹⁾

多糖—色素複合体における誘起コットン効果

Stereochemistry of Organic Compounds XVIII

Induced Cotton Effects of Polysaccharides-dye Complex

新潟歯学部 西 田 洋 子

薩摩林 紘 子

Yoko NISHIDA and Koko SATSUMABAYASHI

The Nippon Dental University, School of Dentistry at Niigata,
Hamaura-cho, Niigata 951, JAPAN

(1990年11月30日 受理)

多糖と色素の複合体は、適当な条件の下で色素の吸収領域に誘起コットン効果が観測され、多糖のコンホメーションとの相関が求められている^{2,3,4)}。

本報では多糖としてデキストラン及びデキストラン硫酸ナトリウムを用い、色素としてアクリジンオレンジ (AO)、アクリフラビン (AF)、及びメチルオレンジ (MO) を用い、多糖の色素複合体の可視部における誘起コットン効果から、多糖と色素の相互作用を検討した。

実 験

多糖として、デキストラン(I) (分子量 300,000~200,000)、デキストラン(II) (分子量 90,000~60,000)、デキストラン硫酸ナトリウム(III) (平均分子量 500,000)、及びデキストラン硫酸ナトリウム(IV) (平均分子量 5,000) を用いた。(I)、(II)は和光純薬工業製、(III)、(IV)はシグマ製であり、色素は和光純薬工業製である。多糖(I~IV)—色素複

合体のコンホメーションを調べるため、紫外吸収スペクトル (UV), 円偏光二色性 (CD), 及び旋光分散 (RD) を測定した。

溶媒はすべて水溶液を用い, Sample 濃度は 1 g/l とし, 色素の濃度はすべて 0.1 g/l とした。又, 酸として HCl 及び H_2SO_4 , アルカリとして NaOH を用いた。測定温度は $20\sim 25^\circ\text{C}$ である。

CD, RD は JASCO Model RD/UV-5, UV は Hitachi Model 320 Spectrophotometer を, pH は Horiba pH Meter M-8 E を用いて測定した。

尚, CD, RD は平均残基楕円率 $[\theta]$, 及び平均残基旋光度 $[M]$ で表した。

結果・考察

デキストランは α -1,2-, α -1,3-, α -1,4- 結合を含む場合もあるが, 主として α -1,6- 結合をとる。図1にデキストランの α -1,6- 結合鎖の構造を示す。

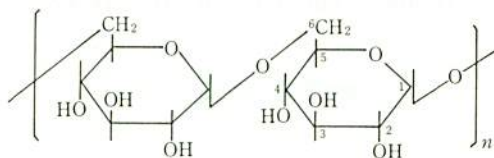


図1

デキストラン(I)-AO 複合体, 及びデキストラン硫酸ナトリウム(III)-AO 複合体の CD, RD, 及び UV スペクトルを図2に示す。既に報告した CM-セルコース²⁾, ペクチン酸^{3,4)}の AO 複合体の場合と比較すると, かなり小さなコットン効果が観測されたが, これは主鎖が α -1,6- 結合をとり, 一定のコンホメーションを示さず, ランダム構造が介在することを示す。又, 図でみられるようにデキストラン(I)-AO 複合体では 502 nm に, デキストラン硫酸ナトリウム(III)-AO 複合体では 478 nm に AO の UV 吸収 490 nm に相当する Band 1 の CD_{max} が観測され, $[\theta]$ 値はデキストラン硫酸ナトリウム(III)-AO 複合体の方が大きい³⁾, 水溶液中でイオン化した硫酸残基がカチオンである AO と結合しやすいためである。

次にデキストラン, 及びデキストラン硫酸ナトリウム-AO 複合体の分子量の異なるもの同士の CD, RD スペクトルを図3, 4に示す。

デキストラン, デキストラン硫酸ナトリウム共, AO 複合体の Band 1 の CD_{max} は分子

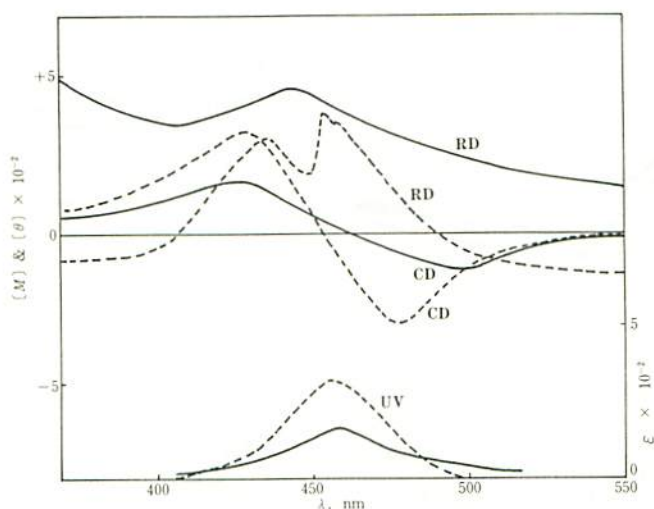


図2 デキストラン(I)-AO複合体(—; $C=0.1001$, $P/D=10$)及びデキストラン硫酸ナトリウム(III)-AO複合体(---; $C=0.1002$, $P/D=10$)のCD, RD及びUVスペクトル

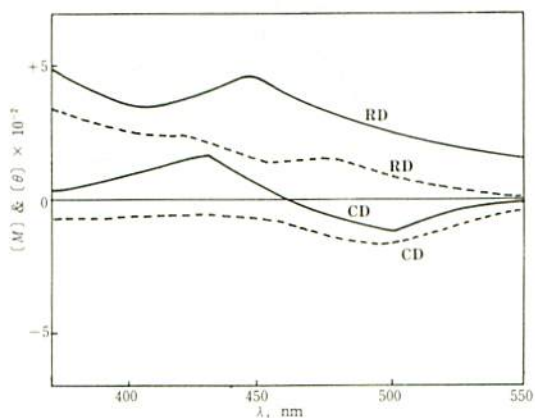


図3 デキストラン-AO複合体のCD, RDスペクトル(— (I), --- (II); $P/D=10$)

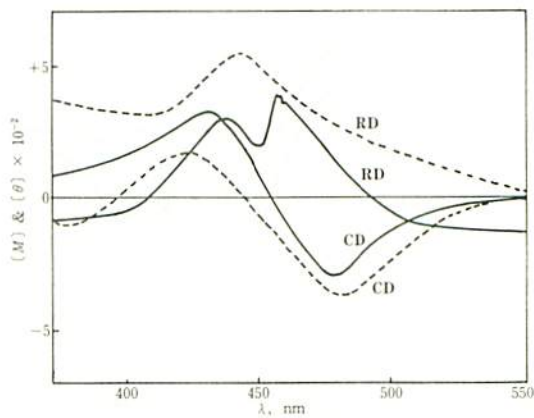


図4 デキストラン硫酸ナトリウム-AO複合体のCD, RDスペクトル(— (III), --- (IV); $P/D=10$)

量の小さい方が大きい、分子量の小さい方が水溶液中ではフレキシブルな構造をとりやすいためであると考えられる。

次にデキストラン及びデキストラン硫酸ナトリウム-AO複合体のCD, RDスペクトルに及ぼす酸, アルカリの効果について図5～8に示し, データを表1, 2に掲げた。酸として0.001 N-HCl ($pH=3.20$) 及び0.001 N- H_2SO_4 ($pH=2.58$), アルカリとして

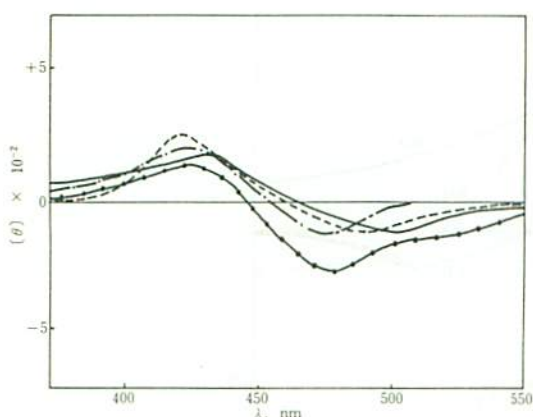


図5 デキストラン(I)-AO複合体のCDスペクトル(— H_2O , 0.001N-HCl, ---- 0.001N- H_2SO_4 , -●- 0.001N-NaOH; P/D=10)

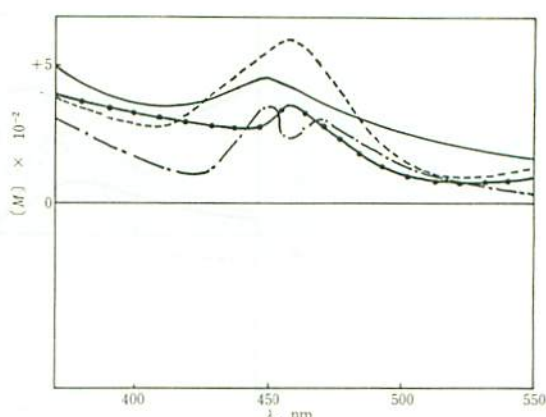


図6 デキストラン(I)-AO複合体のRDスペクトル(— H_2O , 0.001N-HCl, ---- 0.001N- H_2SO_4 , -●- 0.001N-NaOH; P/D=10)

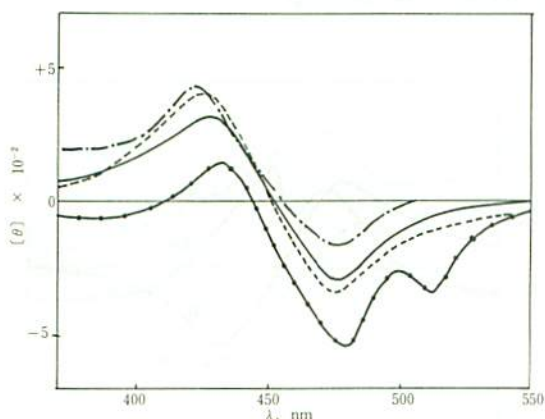


図7 デキストラン硫酸ナトリウム(III)-AO複合体のCDスペクトル(— H_2O , 0.001N-HCl, ---- 0.001N- H_2SO_4 , -●- 0.001N-NaOH; P/D=10)

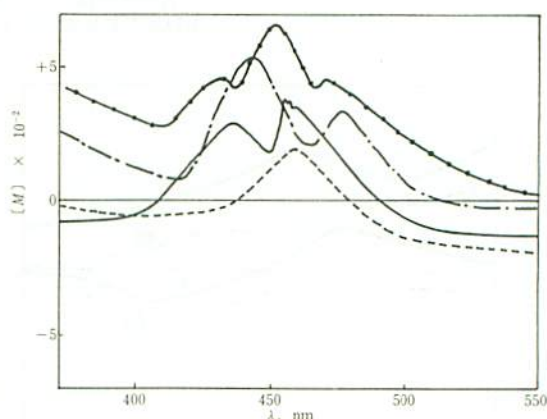


図8 デキストラン硫酸ナトリウム(III)-AO複合体のRDスペクトル(— H_2O , 0.001N-HCl, ---- 0.001N H_2SO_4 , -●- 0.001N-NaOH; P/D=10)

0.001 N-NaOH (pH=10.8) を用いた。

図で示されるようにデキストラン(I)-AO複合体のBand 1の CD_{max} は0.001 N-NaOH中で最も大きくなり、酸性溶媒中では小さくなるがBand 2については逆である。デキストラン硫酸ナトリウム(III)-AO複合体の場合も同様な傾向がみられるがBand 1が分裂し、512 nmに CD_{max} が生じた。又、硫酸酸性溶液中ではBand 1の $[\theta]$ 値は最も小さくなるが、硫酸イオンの相互作用によるものと考えられる。

表 1 デキストラン(I)–AO複合体の CD, RDデータ

溶液	CD				RD					
	Band 1		Band 2		Band 1		Band 2		Band 3	
	nm	$[\theta]$	nm	$[\theta]$	nm	$[M]$	nm	$[M]$	nm	$[M]$
H ₂ O	502	-120	430	+165	448	+465	408	+353		
0.001 N-HCl	490	-112	420	+240	458	+608	410	+288		
0.001 N-H ₂ SO ₄	476	-122	425	+198	468	+320	456	-224	450	+368
0.001 N-NaOH	476	-268	423	+130	456	+360				

表2 デキストラン硫酸ナトリウム(III)–AO複合体の CD, RDデータ

溶液	CD						RD					
	Band 1		Band 2				Band 1		Band 2		Band 3	
	nm	$[\theta]$	nm	$[\theta]$	nm	$[M]$	nm	$[M]$	nm	$[M]$	nm	$[M]$
H ₂ O			478	-299	430	+329	455	+399	450	+180	436	+299
0.001 N-HCl			476	-343	426	+400	458	+200				
0.001 N-H ₂ SO ₄			476	-172	422	+429	476	+342	465	+200	442	+543
0.001 N-NaOH	512	-343	480	-543	432	+143	450	+658				

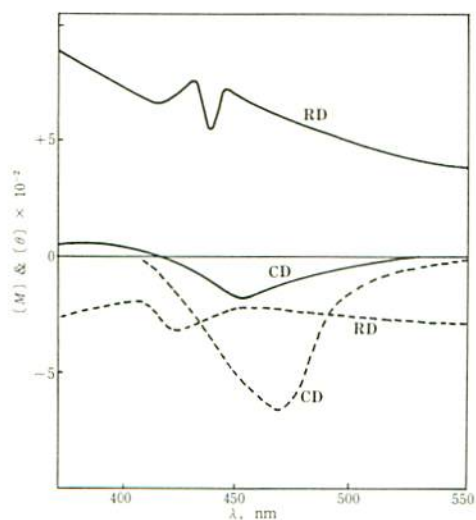


図9 デキストラン硫酸ナトリウム–AF複合体のCD, RDスペクトル(— (III), - - - (IV), P/D=50)

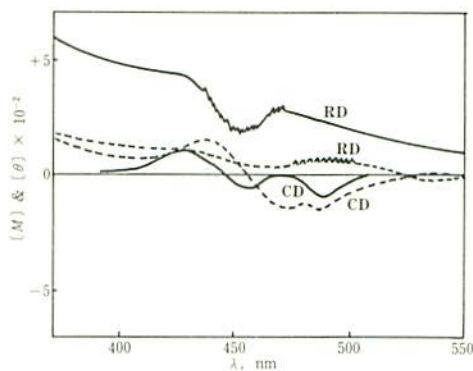


図10 デキストラン(II)–MO複合体(—; P/D=5)及びデキストラン硫酸ナトリウム(IV)–MO複合体(· · · · ·; P/D=5)のCD, RDスペクトル

図9にデキストラン硫酸ナトリウム-AF複合体のCD, RDスペクトルを示す。

硫酸デキストラン-AF複合体の場合はAO複合体に比して誘起コットン効果に対する分子量の相違による差が大きく, $[\theta]$ の値は分子量の小さな方がはるかに大きい。

図10にデキストラン(II)及びデキストラン硫酸ナトリウム(IV)のMO複合体のCD, RDスペクトルを示す。デキストラン, デキストラン硫酸ナトリウム共, 分子量が大きい場合は, 振動が激しくMO複合体のCD, RDスペクトルの測定はできなかった。又, 分子量の小さな場合でも振動が激しく, $[\theta]$ 値も小さなものであった。

以上のことからデキストラン及びデキストラン硫酸ナトリウムは色素と複合体をつくり, 誘起コットン効果を生ずるが, その寄与は小さく部分的にヘリックス構造をとると考えられる。

文 献

- 1) K. Satsumabayashi, Y. Nishida, This Bulletin, **20**, 45 (1991)
- 2) Y. Nishida, K. Satsumabayashi, *ibid.*, **17**, 101 (1988)
- 3) Y. Nishida, K. Satsumabayashi, *ibid.*, **18**, 65 (1989)
- 4) Y. Nishida, K. Satsumabayashi, *ibid.*, **19**, 95 (1990)